

PREPARATION OF AROMATIC POLYCARBONATE

Publication number: JP1271426
Publication date: 1989-10-30
Inventor: FUKAWA ISABURO; YONEDA HARUYUKI; FUKUOKA SHINSUKE
Applicant: ASAHI CHEMICAL IND
Classification:
- international: C08G64/22; C08G64/20; C08G64/24; C08G64/40; C08G64/00; (IPC1-7): C08G63/62
- european:
Application number: JP19880099619 19880422
Priority number(s): JP19880099619 19880422

Report a data error here

Abstract of JP1271426

PURPOSE: To prepare efficiently an arom. polycarbonate of good quality by crystallizing a prepolymer obtd. by reacting an arom. dihydroxy compd. with phosgene in the presence of an MW adjusting agent and heating it. **CONSTITUTION:** A prepolymer having a wt. average MW of 1,000-20,000 is prepd. by reacting an arom. hydroxy compd. with phosgene in a process (a). This prepolymer is crystallized in the next process (b). The obtd. crystallized prepolymer is heated under a solid phase state in the next process (c) to elevate furthermore the degree of polymn. and to obtain thereby the aimed arom. polycarbonate. If the wt. average MW of the prepolymer prepd. in said process (a) is smaller than 1,000, melt fusion of powder tends to occur on solid phase polymn. and if it exceeds 20,000, purification such as washing and neutralization of the prepolymer soln. and removal of the solvent become difficult.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑩ 日本国特許庁(JP) ⑪ 特許出願公開
 ⑫ 公開特許公報(A) 平1-271426

⑬ Int. Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 平成1年(1989)10月30日
 C 08 G 63/62 NPU 6904-4 J

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全10頁)

⑮ 発明の名称 芳香族ポリカーボネートの製造方法

⑯ 特 願 昭63-99619

⑰ 出 願 昭63(1988)4月22日

⑱ 発 明 者 府 川 伊 三 郎 静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内
 ⑲ 発 明 者 米 田 晴 幸 静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内
 ⑳ 発 明 者 福 岡 伸 典 岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内
 ㉑ 出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
 ㉒ 代 理 人 弁理士 阿 形 明

明 細 書

1. 発明の名称 芳香族ポリカーボネートの製造方法

2. 特許請求の範囲

1 芳香族ジヒドロキシ化合物とホスゲンとから
 芳香族ポリカーボネートを製造するに当り、

(a) 分子量調節剤の存在下、該芳香族ヒドロ
 キシ化合物とホスゲンとを反応させて、重量平
 均分子量1,000~20,000のプレポリマーを調製
 する予備重合工程、

(b) 前記プレポリマーを結晶化させる結晶化
 工程、及び

(c) (b)工程で得られた結晶化プレポリマー
 を固相状態で加熱して、さらに重合度を上げる
 ための固相重合工程

を順次行うことを特徴とする芳香族ポリカーボ
 ネートの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は芳香族ポリカーボネートの新規な製造

方法に関するものである。さらに詳しく言えば、
 本発明は芳香族ジヒドロキシ化合物とホスゲンと
 から、高分子量の芳香族ポリカーボネートを効率
 よく製造するための工業的方法に関するものであ
 る。

従来の技術

近年、芳香族ポリカーボネートは、耐熱性、耐
 衝撃性、透明性などに優れたエンジニアリングプ
 ラスチックスとして、多くの分野において幅広く
 用いられている。この芳香族ポリカーボネートの
 製造方法については、従来種々の研究が行われ、
 例えば芳香族ジヒドロキシ化合物とホスゲンとを
 アルカリ水溶液あるいは第三級アミンのような酸
 結合剤及び溶剤の存在下に反応させる方法(以下
 ホスゲン法という)、芳香族ジヒドロキシ化合物
 とジアリールカーボネートとを熔融重合するエス
 テル交換法(以下エステル交換法という)などが
 知られている。

しかしながら、前者のホスゲン法においては、
 溶剤に重合体を溶解しながら重合するため、高重

特開平1-271426 (2)

合度の芳香族ポリカーボネート樹脂を製造しようとするると溶液粘度が極端に高くなり、洗浄、中和などのポリマーの精製に多大の労力と時間を要するばかりか、精製が不十分になりやすく、また、得られたポリマー溶液から、固体ポリマーを得る際にも、単に加熱若しくは減圧などの手段により溶剤を除去したのみでは、濃縮ポリマー溶液が糊状となり、取り扱いが困難となるため、例えば沈殿剤を加えてポリマーを析出させたのち、ポリマー中に残存する溶剤及び沈殿剤を除くといった複雑な操作を必要とする（特開昭51-61394号公報）などの欠点がある。

一方、後者のエステル交換法においては、高粘度のポリカーボネートの溶融体の中から、フェノール及び最終的にはジフェニルカーボネートを留去していかなければ重合度が上がらないことから、通常280～310℃の高温下で、かつ1mmHg以下の高真空下で長時間反応させる必要があり、したがって、(1)高温高真空下に遇した特殊な装置と、生成物の高粘性による強力なかきまぜ装置を

添加して、低分子量プレポリマーを調製し、これを減圧下に加熱溶融して重縮合させ、高重合度の芳香族ポリカーボネートを製造する方法（特開昭51-61394号公報）、

(3) ホスゲンとビスフェノールAとを反応させる際に、少量の二塩基酸やその誘導体を添加して、低分子量プレポリマーを調製し、これにエステル交換触媒を加え、減圧下に加熱して溶融重合させ、高重合度の芳香族ポリカーボネートを製造する方法（特公昭52-16191号公報）、

(4) 前記(1)の方法において、プレポリマーの塩化メチレン溶液を特定の温度で濃縮する高重合度芳香族ポリカーボネートの製造方法（特公昭53-16120号公報）、

(5) 前記(1)の方法において、ポリマーの塩化メチレン溶液よりプレポリマーを分離する際に、芳香族溶媒を使用する高重合度芳香族ポリカーボネートの製造方法（特開昭53-160024号公報）などが提案されている。

しかしながら、これらの方法はホスゲン法とエ

必要とすること、(2)生成物の高粘性のために、プラスチック工業界で通常使用されている反応機及びかきまぜ形式のものでは、分子量の制限された重合体しか得られないこと、(3)高温で反応させるため、副反応によって分枝や架橋が起こりやすく、品質の良好なポリマーが得にくいこと、(4)高温での長時間滞留によって着色を免れないこと、など種々の欠点を有している（「ポリカーボネート樹脂」日刊工業新聞社刊行、第62～67ページ参照）。

これらの基本的な製法の他に、ホスゲン法で低分子量プレポリマーを調製し、これを溶融状態でエステル交換させて高重合体を得る方法、例えば、(1) ホスゲンとビスフェノールAとを多量のフェノールの存在下で重合して得たプレポリマーに、さらにビスフェノールAを加えて真空下で加熱重合して高重合度の芳香族ポリカーボネートを製造する方法（特公昭55-13312号公報）、(2) ホスゲンとビスフェノールAとを反応させる際に、一価フェノール類と各種分子量調節剤を

エステル交換法とを組み合わせた方法であって、低分子量のプレポリマーの精製は容易であるという長所を有しているものの後半の溶融重合段階においては、通常のエステル交換法と同じで、長時間にわたり、高温で重合しなければならず、したがって、それに伴う前記の種々の問題は避けられないという欠点を有している。

発明が解決しようとする課題

本発明は、このような従来の芳香族ポリカーボネートの製造方法が有する欠点を克服し、品質の良好な芳香族ポリカーボネート、特にこれまで製造が困難であった高分子量芳香族ポリカーボネートを効率よく製造するための工業的方法を提供することを目的としてなされたものである。

課題を解決するための手段

本発明者らは、芳香族ポリカーボネートの製造方法について鋭意研究を重ねた結果、低分子量のプレポリマーをホスゲン法で調製したのち、このプレポリマーを結晶化させ、次いで固相重合を行うことにより、前記目的を達成しうることを見出

特開平1-271426 (3)

し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、芳香族ジヒドロキシ化合物とホスゲンとから芳香族ポリカーボネートを製造するに当り、

(a) 分子量調節剤の存在下、該芳香族ジヒドロキシ化合物とホスゲンとを反応させて、重量平均分子量1,000~20,000のプレポリマーを調製する予備重合工程、

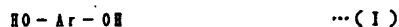
(b) 前記プレポリマーを結晶化させる結晶化工程、及び

(c) (b)工程で得られた結晶化プレポリマーを固相状態で加熱して、さらに重合度を上げるための固相重合工程

を順次行うことを特徴とする芳香族ポリカーボネート製造方法を提供するものである。

以下、本発明を詳細に説明する。

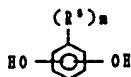
本発明の方法において原料として用いられる芳香族ジヒドロキシ化合物は、一般式



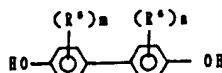
低級アルキル基、低級アルコキシ基、シクロアルキル基を表わし、kは3~11の整数を表わす。

さらには、このような二価の芳香族基 (Ar, 又は Ar¹, Ar²) において、1つ以上の水素原子が、反応に悪影響を及ぼさない他の置換基、例えば、ハロゲン原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、フェニル基、フェノキシ基、ビニル基、シアノ基、エステル基、アミド基、ニトロ基などによって置換されたものであってもよい。

このような芳香族ジヒドロキシ化合物としては、例えば



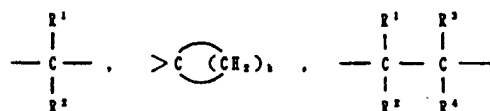
で表わされるジヒドロキシフェノール類；



で表わされるものであり、ここでArは芳香族ジヒドロキシ化合物の二価の芳香族残基を表わすが、このような芳香族基としては、例えば、フェニレン (各種)、ナフチレン (各種)、ピフェニレン (各種)、ピリジレン (各種)、及び一般式

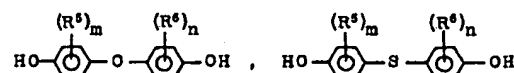
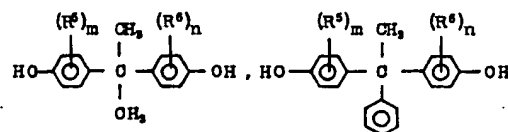
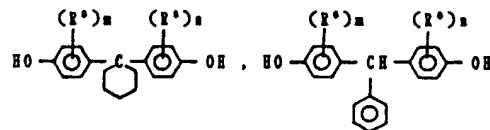
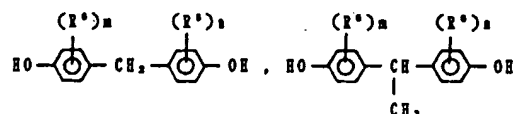


で表わされる二価の芳香族基などが挙げられる。ここで、Ar¹及びAr²は同一であっても、異なってもよい二価の芳香族基であって、例えば、フェニレン (各種)、ナフチレン (各種)、ピフェニレン (各種)、ピリジレン (各種) などの基を表わす。Zは単なる結合、又は -O-, -CO-, -S-, SO₂-, CO₂-, CON(R¹)-,

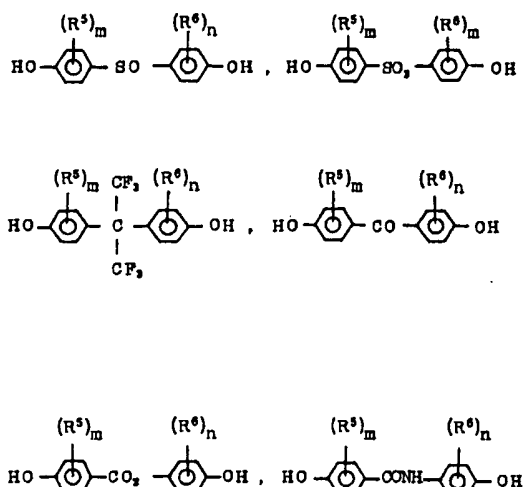


などの二価の基を表わす (ここで R¹, R², R³, R⁴ は同一であっても異なってもよく、水素原子、

で表わされるジヒドロキシビフェニル類；



特開平1-271426(4)



(式中の R^5 及び R^6 は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～4の低級アルキル基、炭素数1～4の低級アルコキシ基、シクロアルキル基又はフェニル基であつて、これらは同じであつてもよいし、たがいに異なつていてもよく、 m 及び n は1～4の整数で、 m が2以上の場合には R^5 はそ

フェノールが好適である。

また、これらの一価フェノール類とともに、他の分子量調節剤、例えばメタノール、エタノールなどの一価アルコール類、メチルクロロホーメイト、エチルクロロホーメイト、イソプロピルクロロホーメイト、シクロヘキシルクロロホーメイトなどのハロホーメイト類、メチルメルカプタン、エチルメルカプタンなどの一価チオール類、メチルクロロチオホーメイト、エチルクロロチオホーメイトなどの一価ハロチオホーメイト類、酢酸、プロピオン酸、安息香酸、酢酸ナトリウム、無水酢酸、アセチルクロリド、プロピオニルクロリドなどのモノカルボン酸やその誘導体などを併用することも有効である。

さらに、予備重合を加速させるために、芳香族ジヒドロキシ化合物に対して、5モル%以下の二塩基酸やその反応性誘導体を添加し、反応させることも有効である。

該二塩基酸やその反応性誘導体は、脂肪族、芳香族、脂環式のいずれのものであつてもよく、具

れぞれ異なるものであつてもよいし、 n が2以上の場合には R^6 はそれぞれ異なるものであつてもよい)

などのビスフェノール類などが好ましく用いられる。

これらの化合物の中で、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンであるビスフェノールA及び置換ビスフェノールA類が特に好適であり、通常芳香族ジヒドロキシ化合物として、ビスフェノールAや置換ビスフェノールA類を70モル%以上、好ましくは90モル%以上含有するものが用いられる。このようなビスフェノールAや置換ビスフェノールA類を主体とする芳香族ポリカーボネートは非晶性である。

本発明方法において用いられる分子量調節剤としては、一価フェノール類、例えばフェノール、 o 、 m 、 p -クレゾール、2,4-キシレノール、 p - t -ブチルフェノールなどを用いることができるが、これらの中でフェノール及び p - t -ブチル

体例としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ナフタリン-1,5-ジカルボン酸、ジフェニル-1,1'-ジカルボン酸、シス1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、シュウ酸、コハク酸、セバチン酸、アジピン酸、マレイン酸、フマル酸などの二塩基酸や、これらの二塩基酸のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アミン塩、酸ハライドなどを挙げることができる。これらの二塩基酸やその反応性誘導体の添加量が5モル%を超えると最終的に得られるポリマーの性能が劣り、好ましくない。

本発明方法における、予備重合工程は通常、芳香族ジヒドロキシ化合物とホスゲンとを前記分子量調節剤、酸結合剤、溶剤の存在下に反応させる公知の方法を用いることができる。該酸結合剤としては、例えば5～10重量%のアルカリ水溶液やピリジンなどの第三級アミンが好ましく用いられる。また、溶剤としては、通常塩化メチレ、クロロホルム、四塩化炭素、テトラクロロエチレン、クロロベンゼン、キシレンなどが用いられる。

特開平1-271426 (5)

ホスゲンはガス化して、芳香族ジヒドロキシ化合物、酸結合剤、分子量調節剤、溶剤の混合物中に吹き込むか、あるいは溶剤に溶解して、混合物中に滴下することにより反応系に加えるのが有利である。さらに前記分子量調節剤は、ホスゲンの反応前、反応中、反応後のいずれの時期においても添加することができるが、反応前又は反応中に添加することが望ましい。

該予備重合工程において製造されるプレポリマーの重量平均分子量は1,000~10,000の範囲にあることが必要である。この重量平均分子量が1,000未満では固相重合時、粉体同士の融着が起こりやすいし、10,000を超えるとプレポリマー溶液の洗浄、中和などの精製や溶剤の除去が困難となる。

このような予備重合工程において得られたプレポリマーは、次の結晶化工程において結晶化され、結晶プレポリマーの固体となる。この固体の形状としては、粒状又は粉末状が好ましい。

該結晶化工程における結晶化の方法については

体が十分に結晶化していない場合には、例えば溶媒処理法や加熱結晶化法などによって結晶化させることができる。該溶媒処理法としては、プレポリマー粉体を処理溶媒に浸せきさせるか、あるいはその溶媒の蒸気と接触させる方法などが好ましく用いられる。この際使用する溶媒としては、例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、キシレン、酢酸エチル、アセトニトリル、トルエンなどが挙げられる。

一方、加熱結晶化法としては、該プレポリマーを目的とする芳香族ポリカーボネートのガラス転移温度以上で、かつ該プレポリマーが溶融しはじめる温度以下の範囲の温度に保持することにより、結晶化させる方法が用いられる。また加熱結晶化の進行に伴い、一般にプレポリマーの溶融温度が上昇していくので、この上昇温度と同じような速度で温度を上昇させながら加熱結晶化させる方法も有効である。

このような結晶化工程を経たプレポリマーが、

特に制限はないが、例えば予備重合工程で得られたプレポリマー溶液をよく洗浄し、中和したのち、

(1) 濃縮・乾固したのち、粉碎するか、あるいは濃縮したのち、いったん粉碎して乾固する方法、

(2) 大量の貧溶媒、例えばケトン類、アルコール類、エステル類、脂肪族及び芳香族炭化水素類などに、該プレポリマー溶液又はその濃縮液をかきまぜながら添加して、プレポリマー粉末を得る方法、

(3) プレポリマー溶液を加熱し、高速にかきまぜながら、これにスチームを吹き込み、溶媒を留去する方法

などが好ましく用いられる。また、これらの(1)、(2)及び(3)の方法は適当に組み合わせて用いてもよい。

前記方法により得られるプレポリマー粉体は、すでに結晶化している場合が多い。このようにプレポリマーの分離と結晶化を同時に行うことができるのは、本発明の特徴の1つである。

また、前記方法により得られたプレポリマー粉

結晶化又は結晶化度が向上していることは、該プレポリマーの透明性が失われていることから容易に判定することができるが、もちろんX線回折によっても確認することができる。例えば芳香族ジヒドロキシ化合物としてビスフェノールAを用いて得られるプレポリマーの結晶化後のX線回折パターンには、 2θ - 約17度を主ピークとする結晶性パターンが出現している。

このように、結晶化工程によって、プレポリマーは結晶化したり、あるいはさらに結晶化度が高められる。この工程におけるプレポリマーの結晶化の度合は、原料として用いる芳香族ジヒドロキシ化合物及び重合溶媒の種類や、プレポリマーの重合度や、結晶化条件などによって異なるが、結晶化度が、通常3%~95%、好ましくは5~90%の範囲である。

本発明でいう結晶化度とは、結晶化前後のプレポリマーのX線回折図を用いて、回折角(2θ)が10から29度までの範囲の結晶に基づくピークの面積と非晶質部に基づくピーク(通常、ハロ

特開平1-271426(6)

ーと呼ばれる)の面積の比で表わされる値のことを意味するものとする。例えば、第1図及び第2図に示されるプレポリマーの結晶化前後のX線回折図からは、次のようにして結晶化度が得られる。

$$\text{結晶化度(\%)} = \frac{(S_c - B_c) - (S_A - B_A)}{(S_c - B_c)} \times 100$$

ここで、 S_c 及び S_A は第2図及び第1図の、回折角 $10 \sim 29$ 度の範囲のピーク下の面積をそれぞれ示し、また B_c 及び B_A は第2図及び第1図のそれぞれのピークのバックグラウンド部の面積を示す。このようにして求められた実施例1の結晶化プレポリマーの結晶化度は約15%である。

このようにして得られた結晶化したプレポリマーや結晶化度の高められたプレポリマーを、その熔融温度より低い温度で固相状態に保ちながら固相重合させることによって容易に高分子量のポリカーボネートにすることができる。

本発明方法における固相重合工程においては、

ある。

該固相重合反応を実施する際の反応温度 T_p ($^{\circ}\text{C}$)及び反応時間については、プレポリマーの種類(化学構造、分子量など)や形状、プレポリマー中の触媒の有無や種類や量、必要に応じて追加される触媒の種類や量、プレポリマーの結晶化の度合や熔融温度 T_m ($^{\circ}\text{C}$)の違い、目的とする芳香族ポリカーボネートの必要重合度、あるいは他の反応条件などによって異なるが、通常目的とする芳香族ポリカーボネートのガラス転移温度以上で、かつ固相重合中のプレポリマーが熔融しないで固相状態を保つ範囲の温度、好ましくは、式

$$T_m - 50 \leq T_p < T_m \quad \dots(V)$$

で示される範囲の温度において、数分ないし数十時間、好ましくは $0.1 \sim 50$ 時間程度加熱することにより、固相重合反応が行われる。

このような温度範囲としては、例えばビスフェノールAのポリカーボネートを製造する場合には、約 $150 \sim 260^{\circ}\text{C}$ が好ましい。

該固相重合反応は触媒なしでも進行させること

予備重合で用いた分子量調節剤の種類と量、及び反応条件によって決定される各種の末端基を有するプレポリマーの末端基同士が縮合して、例えばフェノール、フェニルメチルカーボネート、ジフェニルカーボネートなどが脱離して、分子量が上昇していくものと考えられる。したがって、これらの縮合生成物を除去することにより、反応が促進され、そのためには、窒素、アルゴン、ヘリウム、二酸化炭素などの不活性ガスや、低級炭化水素ガスなどを導入して、これらのガスに随伴させて除去する方法や、減圧下に反応を行う方法、及びこれらを併用した方法などが好ましく用いられる。また、同様のガスを導入する場合には、これらのガスを、反応温度付近の温度に加熱しておくことが好ましい。

この固相重合反応を実施する場合のプレポリマーの形状については特に制限はないが、大きな塊状のものは反応速度が遅くかつ取扱いが面倒であるなどの点から好ましくなく、ペレット状、ビーズ状、顆粒状、粉末状などの形状のものが好適で

ができ、これが最も好ましい実施態様であるが、さらに反応速度を高める目的で触媒を使用することもできる。

該触媒については、この分野で用いられている重合触媒であればよく、特に制限はないが、例えば水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウムなどのアルカリ金属及びアルカリ土類金属の水酸化物類；水素化リチウム、水素化ナトリウム、水素化カルシウムなどのアルカリ金属及びアルカリ土類金属の水素化物類；水素化アルミニウムリチウム、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素テトラメチルアンモニウムなどのホウ素やアルミニウムの水素化物のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、第四級アンモニウム塩類；リチウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カルシウムメトキシドなどのアルカリ金属及びアルカリ土類金属のアルコキシド類；リチウムフェノキシド、ナトリウムフェノキシド、マグネシウムフェノキシド、 $\text{LiO}-\text{Ar}-\text{OLi}$ 、 $\text{NaO}-\text{Ar}-\text{ONa}$ (Arはアリール基)などのアルカリ

特開平1-271426 (7)

金属及びアルカリ土類金属のアリーロキシド類；酢酸リチウム、酢酸カルシウム、安息香酸ナトリウムなどのアルカリ金属及びアルカリ土類金属の有機酸塩類；酸化亜鉛、酢酸亜鉛、亜鉛フェノキシドなどの亜鉛化合物類；酸化ホウ素、ホウ酸、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸トリメチル、ホウ酸トリブチル、ホウ酸トリフェニルなどのホウ素の化合物類；酸化ケイ素、ケイ酸ナトリウム、テトラアルキルケイ素、テトラアリアルケイ素、ジフェニル-エチル-エトキシケイ素などのケイ素の化合物類；酸化ゲルマニウム、四塩化ゲルマニウム、ゲルマニウムエトキシド、ゲルマニウムフェノキシドなどのゲルマニウムの化合物類；酸化スズ、ジアルキルスズオキシド、ジアリールスズオキシド、ジアルキルスズカルボキシレート、酢酸スズ、エチルスズトリブトキシドなどのアルコキシ基又はアリーロキシ基と結合したスズ化合物、有機スズ化合物などのスズの化合物類；酸化鉛、酢酸鉛、炭酸鉛、塩基性炭酸鉛、鉛及び有機鉛のアルコキシド又はアリーロキシドなどの鉛の化合物類；第

よい。

このようにして、固相重合工程を実施することによって、プレポリマーの重合度を上げることができる。一般に工業的に有用な芳香族ポリカーボネートの重量平均分子量は、6,000~100,000程度であり、好ましくは10,000~50,000程度、より好ましくは15,000~40,000程度であるが、本発明のプレポリマーの固相重合法によって、このような重合度のポリカーボネートが容易に得られる。特に、従来のホスゲン法やエステル交換法と異なり、溶液粘度や熔融粘度の制約がないため、高分子量ポリマーの製造も容易である。

本発明を実施するに当たって、使用される反応装置の形式は、予備重合、結晶化及び固相重合のいずれの工程においても、回分式、流通式、及びこれらを併用した方式のものなど、いずれの方法のものであってもよい。

また、固相重合によって得られたポリマーは、押出機などで熔融することにより、非晶化され、無色透明の芳香族ポリカーボネートが得られる。

四級アンモニウム塩、第四級ホスホニウム塩、第四級アルソニウム塩などのオニウム化合物類；酸化アンチモン、酢酸アンチモンなどのアンチモンの化合物類；酢酸マンガン、炭酸マンガン、ホウ酸マンガンなどのマンガンの化合物類；酸化チタン、チタンのアルコキシド又はアリーロキシドなどのチタンの化合物類；酢酸ジルコニウム、酸化ジルコニウム、ジルコニウムのアルコキシド又はアリーロキシド、ジルコニウムアセチルアセトンなどのジルコニウムの化合物類などの触媒を用いることができる。

触媒を用いる場合、これらの触媒は1種だけで用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。また、これらの触媒の使用量は、原料の芳香族ジヒドロキシ化合物に対して、通常、0.00001~10重量%、好ましくは0.00005~5重量%の範囲で選ばれる。

前記触媒は、固相重合の段階で液状又は気相状態にしてプレポリマーに加えてもよいし、予備重合の段階で得られるプレポリマー溶液に加えても

発明の効果

従来のホスゲン法においては、生成したポリカーボネートから、副生する食塩や溶媒の除去が困難であり、特に高分子量のポリカーボネートを製造する際、この問題が大きい。一方、熔融法のエステル交換法においては、高温、高真空が可能な高価な高粘度用リアクターが必要である上、ポリマーが高温で熱劣化を受けて黄変しやすいという欠点がある。

これに対し、本発明方法では、予備重合のプレポリマー段階で、食塩や溶媒を除去しうるので、プレポリマーの精製が容易であり、しかも固相重合では熔融法に比べて温度が低く、かつ重合度の制約もなく、優れた品質の高分子量芳香族ポリカーボネートが得られる。

実施例

次に実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

なお、分子量はゲルパーミエーションクロマト

特開平1-271426(8)

グラフィー(GPC)で測定した重量平均分子量(M_w)の値で示し、数平均分子量(M_n)との比(M_w/M_n)もGPCで得られた値である。また、固相重合反応装置は、脱酸素及び乾燥に十分留意し、かつ反応中の酸素や水などの混入をできるだけ少なくするように工夫したものをを用いた。

実施例1

水酸化ナトリウム64.8gを水800gに溶解した水溶液、1,1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン137g、塩化メチレン400g及びフェノール1.7gを混合して乳濁状とし、これに10~20℃で、かきまぜながらホスゲン58.5gを徐々に1時間を要して吹き込んで反応させた。

その後、この反応液に、メチルクロロホルム1.7gを塩化メチレン40mlに溶解したものを添加し、さらにホスゲン6gを5分間で吹き込んだのち、トリエチルアミン0.15gを加え、2時間かきまぜ、次いで反応混合物を分液して、プレポリマーを含有する塩化メチレン相を取り出し、0.1N塩酸水溶液で洗浄後十分に水洗し、さらに

と同等の強度、伸び、耐衝撃性を有し強靱であった。

実施例2

実施例1と同様にして得られたプレポリマーの塩化メチレン溶液に、プレポリマーに対して50ppmの酢酸亜鉛を加え、塩化メチレンを減圧留去したのち、60℃で一晩真空乾燥してプレポリマーを得た。このプレポリマーを通常の粉砕機で粉砕したのち、実施例1と同様に固相重合を行い、重量平均分子量28,000($M_w/M_n=2.4$)のポリカーボネート樹脂を得た。

実施例3

実施例1と同様にして得られたプレポリマーの塩化メチレン溶液を、ヘキサン1lとアセトン1lとの混合液中にかきまぜながら投入してプレポリマーを析出させ、次いでろ過してプレポリマーを分離したのち、アセトンで洗浄後乾燥した。

得られた粉末を実施例1と同様にして、固相重合を行い、重量平均分子量14,000($M_w/M_n=2.2$)のポリカーボネート樹脂を得た。ただし固相重合

塩化メチレンを常温で減圧留去し、塩化メチレンを約100重量%を含むプレポリマーを得た。続いて、このプレポリマーをアセトン2l中に投入して、かきまぜたのち、これをろ過してプレポリマー粉末を取り出し、次いでアセトンで洗浄した。得られたプレポリマーは結晶化しており、結晶化度15%で、かつ重量平均分子量は6,300であった。

次に、このようにして得られたプレポリマーを、加熱炉付真空エバポレーターのフラスコに入れ、フラスコを回転してプレポリマーをかきまぜながら、190℃より5℃/1rで昇温し、2~5mmHgの減圧下乾燥窒素を少しずつ加えながら反応させた。220℃に達したのち、さらに7時間反応させることにより、重量平均分子量14,000($M_w/M_n=2.2$)のポリカーボネートが得られた。このポリマーを小型押出機で、300℃の温度で溶融押出しすると無色透明のポリカーボネート樹脂が得られた。これを小型射出成形機で300℃で成形した試験片は、通常の市販ポリカーボネート樹脂

は180℃2時間、200℃3時間、220℃8時間行った。

実施例4

実施例1で得たプレポリマーを190℃で3時間加熱し、結晶化度を23%に上げた。これを190℃で1時間、200℃で1時間、220℃で5時間、230℃で2時間反応させることにより、重量平均分子量25,500($M_w/M_n=2.3$)のポリカーボネート樹脂が得られた。

実施例5

1,1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン137gの代りに、1,1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン110gと4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン30gの混合物を用いた以外は、実施例1と同様に重合を行い、重量平均分子量29,000($M_w/M_n=2.5$)の無色透明で強靱なポリカーボネート共重合体樹脂を得た。なお、プレポリマーの重量平均分子量は6,100で結晶化度は18%であった。

実施例7

特開平1-271426 (9)

1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン 14.8g、p-tert-ブチルフェノール 2.9g、メタノール 0.62g、乾燥ピリジン 16.2g 及び塩化メチレン 600ml をフラスコに仕込んだのち、かきまぜながら 10~20℃ で、ホスゲン 65g を 90 分間を要して吹き込んだ。その後塩化メチレン 400ml をフラスコに追加し、さらにホスゲン 5g を含む塩化メチレン溶液 50ml を滴下して 90 分間反応させたのち、これを 10 重量% 塩酸水溶液 900ml に加え、よくかきまぜた。

次に、プレポリマーを含む塩化メチレン層を分離し、水洗浄、水酸化ナトリウムによる中和を行ったのち、再度水でよく洗浄した。得られたプレポリマーの塩化メチレン溶液は実施例 2 と同様にして処理し、結晶化したプレポリマー粉末を得た。次いで実施例 2 と同様で固相重合を行い、重量平均分子量 29,000 ($M_w/M_n = 2.6$) の無色透明で強靱なポリカーボネート樹脂を得た。なお、プレポリマーの重量平均分子量は 7,300、結晶化度は 16 % であった。

- 2.3) の無色透明で強靱なポリカーボネート樹脂を得た。

プレポリマーの平均分子量は 6,500、結晶化度は 18 % であった。

実施例 9

水酸化ナトリウム 64.8g を水 800g に溶解した水溶液、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン 13.7g、塩化メチレン 400g 及びフェノール 1.7g を混合して乳濁状とし、これに 10~20℃ でかきまぜながらホスゲン 58.5g を徐々に 1 時間かけて吹き込んで反応させた。

その後、ホスゲン 6g を 5 分間かけて吹き込んだのち、トリエチルアミン 0.15g を加え 2 時間かきまぜた。次に、反応混合物を実施例 4 と同様にして処理して、重量平均分子量 24,000 ($M_w/M_n = 1.1$) の無色透明で強靱なポリカーボネート樹脂を得た。

なお、プレポリマーの重量平均分子量は 6,500 加熱結晶化後の結晶化度 22 % であった。

実施例 8

水酸化ナトリウム 69g を蒸留水 850g に溶解した水溶液、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン 14.6g、塩化メチレン 400ml 及び p-tert-ブチルフェノール 7.2g を混合して乳濁状とし、これに、10~20℃ でかきまぜながらホスゲン 62g を徐々に 1 時間を要して吹き込んで反応させた。反応後、テレフタル酸クロリド 1.3g を塩化メチレン 160ml に溶解した液を加え反応させ、次いでホスゲン 6.4g を吹き込み反応を行った。吹き込み 10 分後にトリエチルアミン 0.16g を加え、1 時間かきまぜて反応させた。

次に反応混合物を分液して、プレポリマーを含む塩化メチレン相を取り出し、0.1N 塩酸水溶液でよく洗浄したのち、十分に水洗した。

得られたプレポリマー溶液にプレポリマーに対して 10 ppm のビスフェノール A のジナトリウム塩を加えたのち、実施例 1 と同様にして処理して、結晶性プレポリマーとし、さらに実施例 1 と同様で固相重合して、重量平均分子量 14,000 (M_w/M_n

4. 図面の簡単な説明

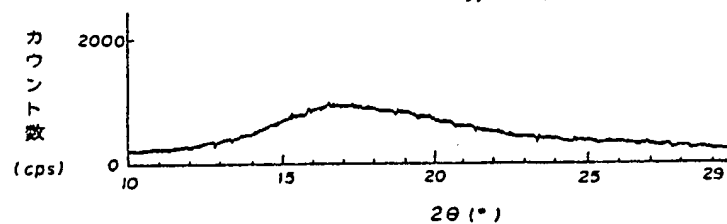
第 1 図及び第 2 図は、それぞれ本発明方法におけるプレポリマーの 1 例の結晶化前及び結晶化後の X 線回折パターンである。

特許出願人 旭化成工業株式会社

代理人 阿 形 明

特開平1-271426 (10)

第 1 図



第 2 図

